Münster 1935 No 9 Phil DiSS

Zur Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure durch β-Naphtochinolin

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde an der
Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

vorgelegt von

Erwin Bräucker
aus Iserlohn in Westfalen

1 9 3 5

Leopold Voss in Leipzig

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1934.
Dekan: Herr Prof. Dr. A. Baumstark.
Referent: Herr Privatdozent Dr. E. Jenckel.
Korreferent: Herr Geheimrat Prof. Dr. R. Schenck.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 221 (1934), Heft 3

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 4/35

Dem Andenken meiner Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547204_0074

I. Einleitung

Nach dem Walzen des Eisens muß man für viele Zwecke die oxydierte Walzhaut entfernen. Das geschieht durch Ätzen in Säure, der man gewisse organische Stoffe, sogenannte Sparbeizen, in geringer Konzentration zuzusetzen pflegt. Dieser Zusatz bewirkt eine starke Herabsetzung der Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles, während das Oxyd mit unverminderter Geschwindigkeit gelöst wird. Von O. Vogel[1]) ist dieser Vorgang zuerst technisch verwertet und dann von A. Sieverts und P. Lueg[2]) eingehender untersucht worden. Seitdem sind weitere Arbeiten und eine große Zahl von Patenten bekannt geworden[3]), die sich vornehmlich mit der gehemmten Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens beschäftigen. Weiterhin ist bekannt, daß die Überspannung des Wasserstoffs[2])[4])[5]) in sparbeizehaltigen Lösungen heraufgesetzt erscheint, die Abscheidung des Wasserstoffs also erschwert ist. Die Wirkung der Sparbeize wird u. a. teils auf eine Adsorption am Metall, teils auf elektrochemische Vorgänge zurückgeführt, ohne daß es gelungen wäre, diese Anschauungen im einzelnen nachzuweisen. — Sieverts und Lueg haben die Hemmung der Auflösung mit einer Vergiftung verglichen und bezeichnen daher die Sparbeize als Gift. Dieser Ausdrucksweise schließen wir uns im folgenden an.

Um eine genauere Vorstellung von der Wirkungsweise der Sparbeizen zu erhalten, wurde, worüber im folgenden berichtet wird, an einem Metall, Aluminium, und mit einem chemisch definierten Gift, β-Naphtochinolin, bei verschiedenen Konzentrationen des Giftes die

[1]) O. Vogel, Deutsches Reichs-Patent Nr. 309264.

[2]) A. Sieverts u. P. Lueg, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 193.

[3]) Zusammenstellung bei H. Pirak u. W. Wenzel, Korr. u. Metallsch. **10** (1934), 29.

[4]) E. L. Chapell, B. E. Roetheli u. B. Y. Mc Carthy, Ind. engin. Chem. **20** (1928), 582.

[5]) J. C. Warner, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **55** (1929).

Auflösungsgeschwindigkeit in 3—6 n-Salzsäure bei 0°, 25° und 50° bestimmt. Ferner wurden die Stromspannungskurven, das Potential des Metalles und die Oberflächenspannung der Lösungen ermittelt. Dabei ergab sich folgendes:

Die Auflösungsgeschwindigkeit fällt mit wachsender Giftkonzentration zunächst schnell, dann langsamer; bei gleicher Giftkonzentration fällt sie mit steigender Temperatur weniger stark und mit steigender HCl-Konzentration bei sonst gleichen Bedingungen etwas stärker ab. In ähnlicher Weise sinkt die sich nach einiger Zeit einstellende konstante Stromstärke bei der kathodischen Polarisation des Aluminiums mit wachsender Giftkonzentration.

Diese Beobachtung kann man auf die Bildung von Schutzschichten zurückführen, die sich aus dem Gift durch die Elektrolyse an der Kathode bilden. Analog läßt sich auch die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit verstehen. Wenn nämlich die Metalle sich in Säuren nur in dem Maße auflösen, wie Lokalströme fließen, so müssen sich ebenfalls Schutzschichten bilden, die die Lokalströme und damit die Auflösungsgeschwindigkeit herabsetzen. Dabei wollen wir im einzelnen nicht untersuchen, ob die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle ein chemischer oder ein elektrochemischer Vorgang sei, sondern wir schließen uns hier der letzteren Auffassung (der Lokalelementtheorie) an.

Das Potential und die Oberflächenspannung werden durch das Gift nur so wenig geändert, daß mit der geringen Änderung dieser Faktoren die starke Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit nicht erklärt werden kann.

Schließlich ließ sich zeigen, daß die Abscheidung des Kupfers auf Aluminium bei Gegenwart von Gift in glatter, festhaftender Form erfolgt, während ohne Giftzusatz das Kupfer schwammig abgeschieden wird.

II. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in 3—6 n-HCl bei 0°, 25° und 50° bei Zusatz von β-Naphtochinolin

a) Ergebnisse: Die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums wurde durch Messung des pro Minute entwickelten Wasserstoffs bestimmt. Mit der Zeit ändert sich die Auflösungsgeschwindigkeit dv/dz in eigentümlicher Weise, derart, daß sie zunächst zu einem Maximum ansteigt, um dann auf einen längere Zeit konstanten etwas niedrigeren Wert zu sinken.

In Fig. 1 ist dv/dz in 3 n-HCl bei 25° in giftfreier und in einigen vergifteten Säuren gegen die Gesamtmenge des entwickelten Wasserstoffs v aufgetragen. Im großen und ganzen werden die Kurven für

vergiftete Säuren in ihrem ganzen Bereich gegenüber der unvergifteten Säure auf den gleichen Bruchteil herabgesetzt; dennoch streut dieser Bruchteil in der Induktionsperiode viel stärker wie im mittleren konstanten Kurventeil. Deshalb werden im folgenden immer nur die Auflösungsgeschwindigkeiten im mittleren konstanten Teil miteinander verglichen. Auch in diesem Teil der Kurven beobachtet man noch kleine Schwankungen[1]), zumal in giftfreier Lösung, und nur noch sehr geringe in stärker vergifteter Lösung. Über diese

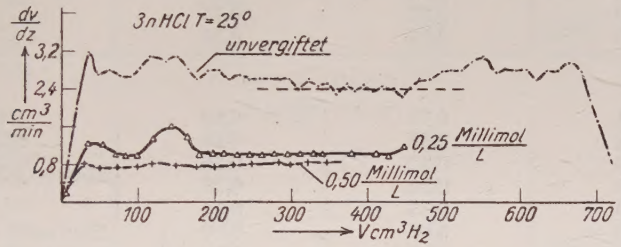

Fig. 1. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Menge

Schwankungen wurde gemittelt (unter Ausschluß der Induktionsperiode). — Übrigens zeigt das Wiederanwachsen von dv/dz bei fast vollständiger Auflösung des nur einseitig angeätzten Bleches, daß das Maximum zu Anfang und zu Ende irgendwie mit dem Aluminium selbst, vielleicht mit seiner Struktur in der Nähe der Oberflächen und jedenfalls nicht mit dem Auflösungsvorgang und der Ausbildung der Induktionsperiode zusammenhängt.

In dieser Weise wurde dv/dz in 3 — 6 n-HCl bei 0°, 25° und 50° und unter Zusatz des Giftes β-Naphtochinolin $C_{13}H_9N$ in Konzentrationen bis zu 2,00 Millimol/Liter bestimmt. Die Ergebnisse in $cm^3/min \cdot 2\,cm^2$ (umgerechnet auf 0° und 760 mm Hg) gibt Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1

Giftkonzentration c Milli-Mol/L	dv/dz $cm^3/min \cdot 2\,cm^2$	$\frac{dv/dz}{(dv/dz)_0}$	$(dv/dz)_0$
	3 n-HCl bei 25°		
0,01	1,92	0,80	
0,03	1,64	0,68	2,40
0,05	1,52	0,63	2,58
0,10	1,36	0,57	2,29
0,15	1,32	0,55	2,53
0,25	1,09	0,46	2,46
0,35	0,98	0,41	Mittel: 2,40
0,50	0,80	0,33	

[1]) Vgl. hierzu M. Werner, Z. anorg. u. allg. Chem. **154** (1926), 289.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Giftkonzentration c Milli-Mol/L	$d\,v/d\,z$ $cm^3/min \cdot 2\ cm^2$	$\frac{d\,v/d\,z}{(d\,v/dz)_0}$	$(d\,v/d\,z)_9$
0,60	0,75	0,31	
0,70	0,70	0,29	
0,80	0,64	0,27	
0,90	0,60	0,25	
1,00	0,41	0,17	
1,10	0,47	0,20	
1,40	0,40	0,17	
1,50	0,37	0,15	
2,00	0,25	0,10	
	3 n-HCl bei 0°		
0,01	0,72	0,69	1,03
0,08	0,61	0,58	1,07
0,30	0,30	0,29	Mittel: 1,05
0,50	0,26	0,25	
0,80	0,15	0,14	
1,10	0,07	0,07	Hier setzt eine Ausscheidung von Giftchlorhydrat ein
1,50	0,19	0,18	
2,00	0,14	0,13	
	3 n-HCl bei 50°		
0,02	3,47	0,82	4,14
0,08	2,82	0,67	4,39
0,30	2,38	0,56	4,10
0,50	1,69	0,40	Mittel: 4,21
0,80	1,34	0,32	
1,10	1,22	0,29	seitlich etwas angefressen
1,50	0,95	0,23	
2,00	0,93	0,22	
	4 n-HCl bei 25°		
0,01	3,36	0,67	
0,08	2,52	0,50	5,28
0,15	2,36	0,47	4,89
0,30	1,91	0,38	4,86
0,65	1,31	0,26	5,06
1,00	1,11	0,22	Mittel: 5,02
1,50	0,71	0,14	
2,00	0,50	0,10	
	5 n-HCl bei 25°		
0,01	7,55	0,75	
0,08	5,19	0,52	11,16
0,15	3,94	0,39	9,68
0,30	3,36	0,34	9,38
0,65	2,89	0,29	9,61
1,00	2,25	0,23	9,78
1,25	1,72	0,17	10,76
1,50	1,65	0,16	10,06
1,75	1,37	0,14	Mittel: 10,06
2,00	1,00	0,10	
2,50	0,71	0,07	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Giftkonzentration c Milli-Mol/L	dv/dz cm³/min · 2 cm²	$\frac{dv/dz}{(dv/dz)_0}$	$(dv/dz)_0$
	6 n-HCl bei 25° [1])		
0,01	18,50	0,76	
0,08	12,60	0,52	
0,20	9,12	0,38	22,90
0,50	5,40	0,22	25,80
0,80	4,58	0,19	23,34
1,10	3,92	0,16	25,12
1,40	3,08	0,13	Mittel: 24,24
1,70	2,88	0,12	
2,60	2,28	0,09	
	6 n-HCl bei 0°		
0,01	4,00	0,68	
0,08	2,78	0,47	5,64
0,20	1,81	0,30	5,92
0,50	1,06	0,18	6,00
0,80	0,50	0,08	5,92
1,10	0,45	0,08	Mittel: 5,88
1,70	0,26	0,04	
	6 n-HCl bei 50° [1])		
0,03	29 86	0,77	
0,08	22,10	0,57	
0,30	16,20	0,42	41,40
0,50	14,64	0,38	38,20
0,80	12,10	0,31	36,60
1,10	8,06	0,21	38,14
1,50	7,64	0,20	Mittel: 38,90
2,00	6,50	0,17	

Die Geschwindigkeit in giftfreier Säure $(dv/dz)_0$ wurde immer als Mittelwert mit einem mittleren Fehler von ± 3—5% aus mindestens drei Einzelwerten bestimmt. In vergifteter Säure begnügten wir uns der Zeitersparnis wegen mit nur einer Messung. In 3 n-Salzsäure bei 25° wurde die Wirkung des Giftes für besonders viele Giftkonzentrationen bestimmt. Die Meßpunkte lassen sich zwanglos durch einen glatten Kurvenzug verbinden.

Die Fig. 2 läßt den Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Wirksamkeit des Giftes erkennen. Der besseren Übersicht halber sind hier statt der beobachteten Werte für dv/dz das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten in gifthaltiger und giftfreier Säure $(dv/dz)/(dv/dz)_0$ gegen die Giftkonzentration aufgetragen. Es ist also für jede Salzsäurekonzentration die Auflösungsgeschwindigkeit in giftfreier Säure gleich 1 gesetzt worden. Mit steigender HCl-Konzentration wird das Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeiten zu

[1]) Bestimmt an einem Blech von 1 cm² Fläche.

niedrigeren Werten verschoben, die Wirksamkeit des Giftes nimmt also zu.

Den Einfluß der Temperatur entnimmt man aus Fig. 3 und 4, welche die der Fig. 2 entsprechenden Kurven bei 0°, 25° und 50° für 3 n- und 6 n-HCl enthalten. Bei 50° ist das Gift weniger wirksam als bei 25° und bei letzterer Temperatur wieder weniger als bei 0° (vgl. hierzu Tabelle 1). Allerdings konnte die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit in 3 n-HCl bei 0° nur bis etwa 1,0 Millimol/Liter

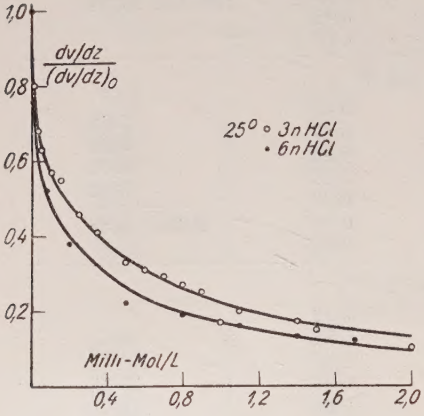

Fig. 2. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Giftkonzentration in 3 und 6 n-HCl

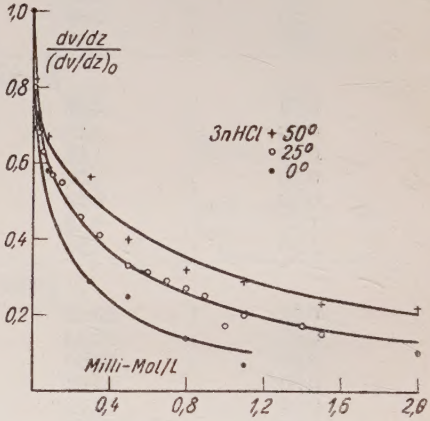

Fig. 3. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Giftkonzentration bei 0°, 25° und 50° in 3 n-HCl

verfolgt werden, denn aus Lösungen höherer Giftkonzentration scheidet sich allmählich festes β-Naphtochinolinchlorhydrat ab, was Störungen bei der Messung zur Folge hat.

Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit in vergifteter Säure bezogen auf die in unvergifteter Säure läßt sich gut durch die Formel

$$\frac{dv/dz}{(dv/dz)_0} = \frac{1}{1 + a[c + \zeta(1 - e^{-ac})]}$$

darstellen, die weiter unten abgeleitet wird. In den Fig. 2, 3 und 4 sind die ausgezogenen Kurven nach dieser Gleichung berechnet und unsere Meßwerte durch die Punkte eingezeichnet[1]). Nur für die Meßpunkte in 5 n-HCl zeigten sich größere Abweichungen. In Tabelle 2

[1]) Die Versuche in 4 n-HCl sind in Fig. 2 der Deutlichkeit halber nicht eingetragen; sie lassen sich jedoch gut mit den in Tabelle 2 verzeichneten Konstanten wiedergeben, passen also zu den Versuchen in 3 und 6 n-Säure.

sind die benutzten Werte für ζ und a zusammengestellt; ζ ist nur von der Temperatur, a außerdem von der HCl-Konzentration abhängig, α beträgt stets 46.

Tabelle 2

c_{HCl} Äquivalent/L	Temperatur in °C	a	ζ
3	0	7,05	0,06
3	25	3,07	0,14
3	50	1,75	$0{,}24_6$
4	25	3,54	0,14
6	0	10,2	0,06
6	25	4,35	0,14
6	50	2,50	$0{,}24_6$

Nach der Auflösung des Aluminiums in stark vergifteter Säure fand sich häufig in den Auflösungsgefäßen am Boden liegend ein schwarzer, pulveriger Rückstand, der noch langsam Wasserstoff entwickelte. Durch qualitative Analyse konnte festgestellt werden, daß er aus Silicium und Eisen bestand. Diese edleren Beimengungen des Aluminiums sind also, im Einklang mit der weiter unten entwickelten Anschauung, ganz besonders durch das Gift vor der Auflösung geschützt worden.

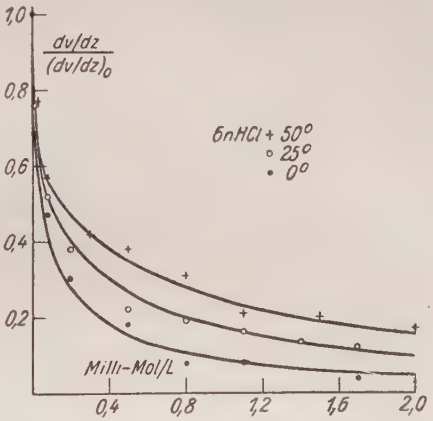

Fig. 4. Die Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit mit der Giftkonzentration bei 0°, 25° und 50° in 6 n-HCl

In gifthaltiger Säure wird der Wasserstoff in sichtlich kleineren Blasen entwickelt als in giftfreier Säure.

M. Centnerszwer[1]) gibt für die Änderung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in giftfreier Salzsäure mit der Konzentration letzterer die folgende empirische Formel an:

$$\frac{dv}{dz} = K \cdot F \cdot C^3_{HCl}.$$

Die von uns gefundenen Werte erfüllen diese Gleichung ebenfalls leidlich, wie man aus der folgenden Tabelle entnehmen kann.

[1]) M. Centnerszwer, Z. Elektrochem. 37 (1931), 598.

Tabelle 3

c_{HCl} Äquivalent/L	K		
	0^0	25^0	50^0
3	0,020	0,044	0,078
4	—	0,039	—
5	—	0,040	—
6	0,014	0,056	0,090

Den Temperaturquotienten ersieht man aus folgender Zusammenstellung.

Tabelle 4

c_{HCl} Äquivalent/L	$\frac{(dv/dz)_{25^0}}{(dv/dz)_{0^0}}$	$\frac{(dv/dz)_{50^0}}{(dv/dz)_{25^0}}$
3	2,29	1,75
6	4,07	1,60

Der Einfluß der Temperatur ist geringer als der von Centnerszwer und Zablocki[1]) an 99%igem Al mitgeteilte.

b) Experimentelles. Die Versuche wurden durchgeführt an kleinen rechteckigen Al-Plättchen mit den Maßen $25 \times 8 \times 1$ mm $\pm$ 0,1 mm. Bei hoher Salzsäurekonzentration und höherer Temperatur, also hoher Auflösungsgeschwindigkeit, wurde die Probe gelegentlich auf die Hälfte ($12{,}5 \times 8 \times 1$ mm) verkleinert. Die Plättchen waren sämtlich aus einem größeren hart gewalzten Blech von 1 mm Dicke und einem Reinheitsgrad von 99,5—99,8%[2]) ausgeschnitten.

Die Auflösung des Aluminiums erfolgte in zylindrischen Glasgefäßen von 150 cm^3 Inhalt und 4,3 cm Durchmesser. Die Al-Proben wurden hierzu auf ein etwas größeres Glasplättchen gekittet, um nur die eine freie Fläche von 2 cm^2 (bzw. 1 cm^2) dem Angriff der Säure auszusetzen. Dieses Plättchen wurde dann seinerseits an einem Glasstab angeklebt, der an den das Auflösungsgefäß verschließenden Glasschliff angeschmolzen war. Das Al-Blech konnte so immer wieder in genau dieselbe Lage gebracht werden und befand sich senkrecht hängend in der Mitte des eingefüllten Säurevolumens. Um den Angriff von den Kanten des Al-Bleches her zu verhindern, mußten diese sorgfältig mit einem Kitt verdeckt werden. So wurde tatsächlich der Kantenangriff meistens ganz vermieden, wenn ausnahmsweise doch das Al-Blech von der Kante her angefressen war, so

[1]) M. Centnerszwer u. W. Zablocki, Z. phys. Chem. **122** (1926), 472.

[2]) Nach Angabe der Lieferfirma Dr. Lauber, Neher & Co., Singen.

beobachtete man ein geringes Steigen der Auflösungsgeschwindigkeit; diese erhöhten Werte wurden dann verworfen. Kantenanfressungen wurden am ersten noch bei den langdauernden Versuchen mit hoher Giftkonzentration beobachtet. Bei 0° und 25° verwandten wir als Kittmittel Bienenwachs; bei 50° wurde dieses schon weich und nach Versuchen mit Pizein, Kolophonium und Siegellack bewährte sich Schellack. Die eben beschriebene Anordnung wurde gewählt, weil die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in nicht gerührter Säure sich als sehr stark abhängig von der geometrischen Lage des Al-Plättchens in der Säure erwies. In Vorversuchen, die mit einem Al-Blech anderer Herkunft als dem hier sonst verwandten, angestellt waren, zeigte sich, daß nur die senkrecht hängenden, in der Mitte der Säure befindlichen Plättchen eine reproduzierbare Auflösungsgeschwindigkeit ergaben, während Plättchen, die am Boden des Auflösungsgefäßes mehr oder weniger schräg liegend sich befanden, sich durchweg langsamer auflösten. Beispielsweise betrug die Auflösungsgeschwindigkeit im ersteren Falle 6,31 $cm^3/min \cdot 2\ cm^2$ in 1,1 n-HCl bei 25°, während wir im zweiten Falle ganz abweichend 5,18 $cm^3/min \cdot 2\ cm^2$ erhielten.

Durch Rühren wird, wenn das Al senkrecht hängt, keine merkliche Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit bewirkt, wie Tabelle 5 zeigt.

Tabelle 5

dv/dz_0 $cm^3/min \cdot 2\ cm^2$	Umdrehungen / Minute	$(dv/dz)_0$ $cm^3/min \cdot 2\ cm^2$	Umdrehungen / Minute
2,58	0	2,67	190
2,47	180	2,53	0
2,56	0	2,41	255

Auch Centnerszwer[1]) konnte keinen Einfluß des Rührens feststellen. Dagegen steigt die Auflösungsgeschwindigkeit der am Boden liegenden Plättchen durch Rühren auf etwa den Wert, der den hängenden Plättchen entspricht. Zu diesen Versuchen wurde ein Rührer mit Quecksilberdichtung in das Auflösungsgefäß eingesetzt. Das Al-Plättchen wurde dann an dem Flügel des Rührers, dessen Durchmesser etwa 1,8 cm betrug, befestigt.

Das Auflösungsgefäß wurde in einen Thermostaten eingehängt, der mit Wasser gefüllt war und durch Kohlenfadenlampen elektrisch geheizt wurde. Ein Rührer sorgte für guten Temperaturausgleich

[1]) M. Centnerszwer u. W. Zablocki, l. c., S. 471.

und ein Thermoregulator mit Toluol und Quecksilberfüllung und Platinkontakten regulierte über ein Relais den Heizstrom. Der Thermostat schwankte nur um $\pm$ 0,4°. Für die Versuche bei 0° wurde ein gut gerührtes Eis-Wassergemisch benutzt.

Zum Auffangen des entwickelten Wasserstoffs dienten zwei Gasbüretten von je 50 cm³ Inhalt mit 0,1 cm³ Teilung, gefüllt mit destilliertem Wasser. Die beiden Büretten waren oben über einen Dreiweghahn miteinander verbunden, dessen dritte Öffnung sich mit Kugelschliff an das Auflösungsgefäß anschließen ließ. Der Dreiweghahn ermöglichte durch entsprechende Stellung den Wasserstoff in die eine oder andere Bürette zu leiten. War eine Bürette mit Wasserstoff gefüllt, so konnte man auf die andere umstellen und die gefüllte durch Heben ihres Niveaugefäßes und Öffnen eines besonderen Entleerungshahnes entleeren. Das Umstellen und Bereitmachen zur weiteren Messung war in kürzester Zeit möglich, was zur Bestimmung großer Auflösungsgeschwindigkeiten nötig ist. Durch passendes Senken des Niveaugefäßes wurde immer für einen Unterdruck von 1—2 cm Wassersäule gesorgt. — Die Glasverbindungen waren möglichst verschmolzen, sonst durch Schliff hergestellt, Gummiverbindungen haben wir ganz vermieden.

Die durch tiefe Temperatur und höhere Giftkonzentrationen bedingte langsame H_2-Entwicklung — in solchen Fällen dauerte es bis zu 9 Stunden, ehe die Induktionsperiode überschritten war — erforderte einen besonderen Gasometer, der ohne Wartung zum Auffangen und Messen des Wasserstoffs dienen konnte. Eine Schüttelmensur von 250 cm³ hing mit der Öffnung nach unten in einem Standzylinder an einem Faden, der über eine Rolle geführt war und an seinem anderen Ende ein Gegengewicht trug. Die Gaszufuhr erfolgte durch ein mehrfach gebogenes Rohr, das am Boden des Standzylinders befestigt war und bis zu seiner vollen Höhe aufstieg. Dieser Gasometer, mit Wasser als Sperrflüssigkeit, war an Stelle der einen der beiden Büretten in der oben beschriebenen Anordnung eingesetzt. Bei sehr langdauernden Versuchen diente der Gasometer zur Messung während des ganzen Versuches, bei anderen, die etwas schnellere Wasserstoffentwicklung zeigten, wurde der Gasometer nur zum Auffangen des während der Induktionsperiode entwickelten Wasserstoffs benutzt und dann wurde mit der Bürette gemessen. Der Gasometer war so austariert, daß wieder 1—2 cm Wassersäule Unterdruck vorhanden war.

Die Messungen nahmen nun folgenden Verlauf: Die Säure wurde in stets gleicher Menge, nämlich 75 cm^3, etwa eine halbe Stunde vor Beginn in das Auflösungsgefäß gebracht, um Thermostatentemperatur annehmen zu können. In einem bestimmten Zeitpunkt wurde dann das Al-Plättchen eingebracht und je nach der Stärke der H_2-Entwicklung in passenden Zeitabständen an der Bürette abgelesen. Der Versuch wurde abgebrochen, wenn aus dem mittleren konstanten Stück der Kurve (vgl. Fig. 1) hinreichend viele Messungen vorlagen, in giftfreier Säure nach Entwicklung von insgesamt 450 cm^3 Wasserstoff, in stark gifthaltiger Säure nach Entwicklung von weniger Wasserstoff bis hinab zu etwa 250 cm^3.

Die Normalität der verwandten Salzsäure wich um höchstens 2,0% von den angegebenen Werten ab. Salzsäure mit der gewünschten Giftkonzentration wurde durch Vermengen giftfreier Salzsäure mit einer Salzsäure von hoher bekannter Giftkonzentration in berechnetem Verhältnis hergestellt.

Das β-Naphtochinolin wurde aus β-Naphtylamin gewonnen[1]). Der Schmelzpunkt unseres Produktes lag ungefähr 4° unter dem angegebenen von 93,5°. Die kristalline Substanz oxydiert leicht an der Luft und wird bräunlich. In Alkohol und Äther ist sie sehr gut löslich, in Wasser kaum. Die wäßrige Lösung zeigt deutliche Fluorescenz. Salzsäure löst unter Bildung eines Chlorhydrates.

III. Die kathodische Polarisation und die „Überspannung" des Wasserstoffs an Aluminium in β-naphtochinolinhaltiger Salzsäure

Wie verschiedene Forscher gezeigt haben[2]), bewirken dieselben Stoffe, die die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren herabsetzen, eine Erhöhung der Überspannung, ohne daß jedoch ein quantitativer Zusammenhang zwischen den beiden Vorgängen gefunden wäre. Wir haben deshalb versucht, den Einfluß des β-Naphtochinolins auf die Überspannung des Wasserstoffs an Aluminium möglichst genau festzustellen. Dabei ergab sich, daß die Bestimmung der Überspannung in der üblichen Weise durch die Aufnahme einer Stromspannungskurve in gifthaltiger Lösung zu schwer reproduzierbaren Kurven führte, weil bei gleicher Spannung die Stromstärke über etwa 30 Minuten sehr stark abnimmt. Um von der Zeit unabhängige Ergebnisse zu erhalten, muß man daher den Strom bei konstanter Spannung verfolgen.

[1]) A. Knueppel, Ber. **29** (1896), 708.

[2]) A. Sieverts u. P. Lueg, l. c.; E. L. Chapell, B. E. Roetheli u. B. Y. Mc Carthy, l. c.; J. C. Warner, l. c.

a) Ergebnisse. Polarisiert man eine Aluminiumelektrode kathodisch mit konstanter Klemmenspannung, so beobachtet man in giftfreier Salzsäure einen Strom von konstanter Stärke i_0, in gifthaltiger Säure dagegen beobachtet man, daß im Laufe von 10—30 Minuten die Stromstärke zunächst rasch, dann langsamer abfällt, um schließlich einen konstanten Grenzwert i_∞ zu erreichen. Der Grenzwert liegt um so tiefer, je höher die Giftkonzentration der Säure ist. In Fig. 5 sind einige solcher Kurven für 1,3 Volt Klemmenspannung dargestellt, weitere Bestimmungen sind für 0,9 und 2,2 Volt gemacht (Tabelle 6). In Fig. 6 ist die Änderung des Grenzwertes des Stromes bei 1,3 Volt Klemmenspannung ausgedrückt durch das Verhältnis i_∞/i_0, dargestellt

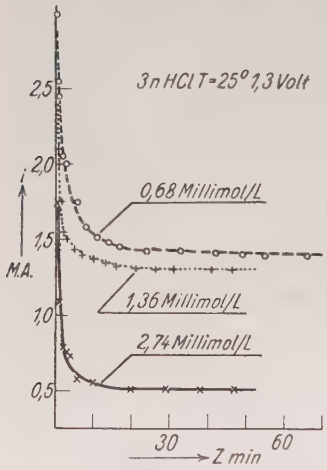

Fig. 5. Die Abnahme des polarisierenden Stroms mit der Zeit

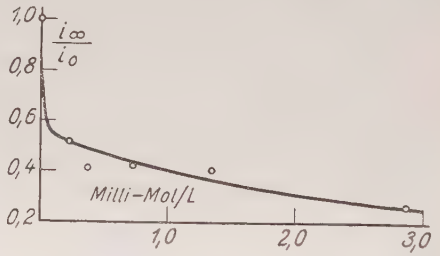

Fig. 6. Die Abnahme der Grenzwerte des polarisierenden Stroms mit der Giftkonzentration

gegen die Giftkonzentration. Bei diesen Messungen wurde der Strom i_0 zunächst in unvergifteter Säure bestimmt, bevor der Abfall in vergifteter Säure verfolgt wurde.

Man könnte annehmen, daß der Abfall des Stromes in gifthaltiger Säure durch die langsame Ausbildung einer Schicht hervorgerufen würde, die durch Adsorption des Giftes an der Aluminiumoberfläche entstanden sei. Daß jedoch eine Adsorption, d. h. eine Wirkung der Gitterkräfte des Aluminiums auf das β-Naphtochinolin nicht die Ursache des Stromabfalles ist, zeigen folgende Versuche. Taucht man die Aluminiumelektrode längere Zeit, z. B. 10 Minuten in die gifthaltige Salzsäure und polarisiert erst dann kathodisch, so fällt der Strom mit der Zeit ebenso langsam ab, als wenn er sogleich mit dem Eintauchen des Aluminiums in der Lösung geschlossen wäre. Unterbricht man andererseits (Fig. 7) den Strom an einer Aluminium-

Tabelle 6

HCl 3 n., $T = 25^0$

Spannung Volt	Giftkonz. Millimol/L	i_0 Milliamp.	i_∞ Milliamp.	i_∞/i_0	Fig. 9 Nr.
0,9	0,36	0,56	0,16	0,29	
0,9	2,87	0,62	0,11	0,18	
0,9	2,87	0,62	0,11	0,18	3
1,3	0,22	2,52	1,29	0,51	
1,3	0,36	2,86	1,18	0,41	
1,3	0,72	3,36	1,40	0,42	2
1,3	1,34	3,06	1,23	0,40	1
1,3	2,87	2,24	0,59	0,26	
2,2	2,87	7,80	1,35	0,17	4

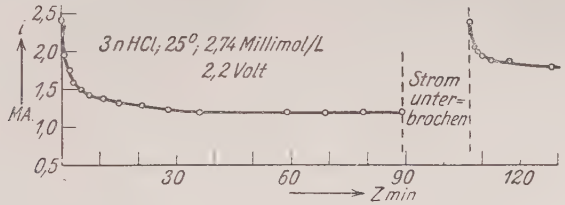

Fig. 7. Das Verhalten des polarisierenden Stroms bei Stromunterbrechung

elektrode, die schon längere Zeit bis zur Erreichung des Grenzwertes polarisiert war, für einige Minuten, und schließt ihn dann wieder, so fällt der Strom aufs neue gleich langsam wieder ab. Diese Versuche sind mehrfach wiederholt worden. Daß die Aluminiumelektrode dabei einen höheren Grenzwert annimmt als zuvor an ihr beobachtet, rührt nur her von der Vergrößerung der Oberfläche durch das Anätzen mit der Säure während der Unterbrechung des Stromes, wie entsprechende Versuche in giftfreier Säure gezeigt haben. Wenn der Stromabfall durch die Ausbildung einer Adsorptionsschicht verursacht wäre, so dürften im ersten Falle anfänglich keine hohen Ströme, sondern es müßten sogleich niedrige Ströme fließen und im zweiten Falle dürfte man ebenfalls keine hohen Ströme wieder beobachten, sondern nur niedrige. Offenbar ist der Abfall des Stromes eine Wirkung des Stromes selbst.

In Fig. 8 ist noch eine Reihe der üblichen Stromspannungskurven für verschiedene Giftkonzentrationen in 1,5 n-Salzsäure wiedergegeben. Die Klemmenspannung, gemessen an einem Voltmeter, wurde in Schritten von 0,05 Volt ungefähr alle $^1/_2$ Minuten erhöht. Die eben beschriebenen Versuche lassen verstehen, daß man nur beim Einhalten dieser Bedingungen leidlich vergleichbare Kurven erwarten kann.

Mit steigender Giftkonzentration werden die Kurven, wie bekannt, deutlich zu niedrigeren Stromstärken heruntergedrückt. Die Stromspannungskurve für unvergiftete Säure verläuft einwandfrei, während sich bei den Kurven für vergiftete Lösungen deutlich Unregelmäßigkeiten ergeben. Ein definierter Wert der Überspannung läßt sich nicht angeben.

b) Experimentelles. Die Aluminiumkathode hatte bei den Versuchen mit konstanter Spannung eine Fläche von $0{,}2 \times 2\ mm^2$

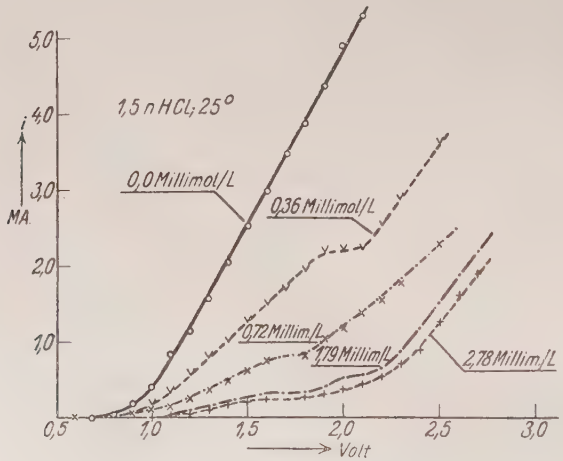

Fig. 8. Stromspannungskurven

und bei den Stromspannungskurven eine solche von $8\ mm^2$. Sie bestand aus einem ausgewalzten Al-Blechstreifen, der mit Schellack in ein Glasrohr eingekittet war und wurde horizontal mit der Fläche nach oben in ein Becherglas mit Säure getaucht. Vor jedem Versuch wurde die Elektrode durch Abschleifen auf Sandstein und Abreiben mit Alkohol gereinigt. Durch einen Heber war dieses Becherglas mit einem zweiten verbunden, das ein platiniertes Platinblech als Wasserstoffelektrode in stets giftfreier Salzsäure enthielt. Das ganze wurde in einem Thermostaten auf $25^0 \pm 1^0$ gehalten. Das Gift wurde der Salzsäure in abgemessenen Mengen einer alkoholischen Lösung zugesetzt. Der Zusatz von reinem Alkohol ist praktisch ohne Einfluß. Im übrigen sind alle Messungen in genau der gleichen Apparatur, den gleichen 3 n-Salzsäuremengen usw. durchgeführt. Zur Zeit 0 wurde die Elektrode in die Lösung eingetaucht und damit der Stromschluß hergestellt. Von Zeit zu Zeit las man die Strom-

stärke am Milliamperemeter ab und sorgte dafür, daß die Klemmenspannung konstant blieb.

IV. Die Deutung der Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit und des Stromflusses bei kathodischer Polarisation

Nach der Lokalelementtheorie der Metallauflösung in Säuren entwickelt sich Wasserstoff nur durch das Fließen der Lokalströme zwischen dem als Anode wirkenden Grundmetall und den als Kathode wirkenden edleren Beimengungen. Je stärker diese Ströme sind, desto mehr Wasserstoff wird entwickelt. Wenn daher, wie beobachtet, bei kathodischer Polarisation in gifthaltiger Säure ein geringerer Strom fließt wie in giftfreier, so muß auch die Auflösungsgeschwindigkeit vermindert werden.

Im einzelnen möchten wir die Beobachtungen wie folgt deuten: Durch den Strom tritt eine Elektrolyse des β-Naphtochinolinchlorhydrates (oder anderer Gifte) ein, wie schon früher Chappell, Roethely und Mc Carthy[1]) und Warner[2]) vermutet haben. Die Kathode bedeckt sich dabei allmählich mit der abgeschiedenen freien Base und bietet dem Strom Widerstand. Andererseits wird diese Schutzschicht in der umgebenden Säure ständig wieder aufgelöst. Bei gleicher Geschwindigkeit dieser beiden entgegengesetzt wirkenden Vorgänge ändert sich die Schicht nicht, ihr Widerstand bleibt konstant und daher auch die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung bzw. die Stärke des polarisierenden Stromes. Dabei sei dahingestellt, ob die Schicht die Elektrode überall gleichmäßig bedeckt und sich allmählich verdickt oder ob zunächst Löcher frei bleiben, die sich allmählich schließen. Über die Elektrolyse des β-Naphtochinolinchlorhydrates ist nichts bekannt, jedoch dürfte es ebensowenig chemisch verändert werden wie andere tertiäre Basen, z. B. Pyridin[3]), das jedenfalls an Platin und Silber nicht reduziert wird.

a) Die Abhängigkeit von der Giftkonzentration

Die Zunahme der Schutzschicht kann man durch folgende Gleichung beschreiben:

$$dm_1 = + k_1 i [c + \zeta (1 - e^{-\alpha c})] dt , \qquad (1)$$

[1]) E. L. Chapell, B. E. Roethely u. B. Y. Mc Carthy, l. c.

[2]) J. C. Warner, l. c.

[3]) J. Tafel, Z. phys. Chem. **34** (1900), 220; vgl. auch F. Foerster, Elektrochemie 2. Aufl., S. 501.

denn die Menge dm_1 des abgeschiedenen Giftes wird einmal der jeweiligen Stromstärke i, weiter der Konzentration $c + \zeta\,(1 - e^{-ac})$ des Chlorhydrats in der Umgebung der Kathode und der Zeit t proportional sein. Dabei ist angenommen, daß in der Nähe der mit freier Base teilweise bedeckten Kathode die Konzentration des Chlorhydrats um einen konstanten Betrag ζ höher als in der übrigen Lösung sei. Der Faktor $(1 - e^{-ac})$ soll nur bei sehr kleinen Giftkonzentrationen und dem entsprechend sehr geringer Bedeckung der Kathode die Erhöhung ζ verschwinden lassen; bei dem gewählten α-Wert von 46 ist er bei Giftkonzentrationen über 0,1 Millimol/Liter zu vernachlässigen.

Die abgeschiedene freie Base wird nun nicht unangegriffen auf der Lokalkathode bzw. auf der Aluminiumelektrode haften bleiben, sondern ein Teil wird als Chlorhydrat wieder in Lösung gehen. Diese Abnahme der Schicht betrage

$$dm_2 = -\,k_2'\,(q_0 - q)\,dt\,. \tag{2}$$

In dieser Gleichung gibt $q_0 - q$ die Größe der vom Gift bedeckten Fläche an, es ist also q_0 die gesamte Kathodenfläche und q die jeweils noch freie Fläche. k_2' ist eine Konstante.

In Gleichung (2) führen wir nun für q_0 und q ihnen annähernd proportionale Werte ein, indem wir $q_0 = \left[\frac{i_0}{q_0}\right] i_0$ und $q = \left[\frac{i_0}{q_0}\right] i$ setzen. i_0 und i bedeuten die Stromstärken bei unbedeckter und diejenige bei bedeckter Kathode. Der Strom i fließt in vergifteter Säure zur Zeit t, i_0 zur Zeit $t = 0$ und ferner konstant in giftfreier Säure. Diese Näherung gilt um so besser, je größer der Widerstand der Schutzschicht im Verhältnis zu dem des übrigen Stromkreises ist. Daher gilt:

$$dm_2 = -\,k_2\,(i_0 - i)\,dt\,, \tag{3}$$

worin $k_2 = k_2' \frac{i_0}{q_0}$ gesetzt ist.

Wenn der Lokalstrom oder der polarisierende Strom i nach einiger Zeit einen konstanten Wert i_∞ erreicht hat, so muß ein Gleichgewicht zwischen Abscheidung und Wiederauflösung des Giftes vorliegen. In diesem Falle ergibt die Addition der Gl. (1) und (3):

$$0 = -\,k_2 \cdot (i_0 - i_\infty) + k_1 \cdot i_\infty \cdot [c + \zeta \cdot (1 - e^{-ac}]\,. \tag{4}$$

Hieraus wird folgende Beziehung zwischen dv/dz bzw. i_∞ und c erhalten, wenn wir dv/dz proportional zu i_∞ setzen und k_1/k_2 mit a bezeichnen:

$$\frac{dv/dz}{(dv/dz)_0} = \frac{i_\infty}{i_0} = \frac{1}{1 + a[c + \zeta(1 - e^{-ac})]}. \qquad (5)$$

Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit läßt sich, wie die ausgezogenen Kurven der Figg. 2, 3 und 4 zeigen, gut durch Gl. (5) mit den in Tabelle 2 verzeichneten a- und ζ-Werten wiedergeben. Zu diesen Werten ist noch folgendes zu sagen. Der Wert a ist gleich $\frac{k_1 \cdot i_0}{k_2' \cdot q_0}$, von denen sich k_1 und q_0 mit Temperatur und Salzsäurekonzentration relativ wenig oder gar nicht, dagegen k_2' und i_0 stark ändern. k_1 gibt die vom Strom 1 Amp. in einer Minute bei einer Giftkonzentration von 1 Millimol/Liter abgeschiedene Giftmenge an, wenn der Gesamtstrom sich im Verhältnis der Leitfähigkeiten (etwa 1 : 7000) auf Chlorhydrat und Salzsäure verteilt. Daher beträgt $k_1 \approx \frac{60}{96540 \cdot 7000} = 1 \cdot 10^{-7}$. Dieser Wert ändert sich nur wenig mit der Salzsäurekonzentration, da deren Leitfähigkeit zwischen 3 und 6 normaler Lösung nur um 20% zunimmt, ferner wenig mit der Temperatur, da das Verhältnis der Leitfähigkeiten sich nur wenig ändern dürfte und auch nur wenig mit der Natur des Giftes, da alle Neutralsalze fast gleichstark dissoziiert sind und sich auch in ihren Leitfähigkeiten nicht allzusehr unterscheiden. Dagegen nehmen k_2' und i_0 (oder der proportionale Wert $(dv/dz)_0$) mit der Temperatur und der Salzsäurekonzentration stark, aber nach verschiedenen Funktionen zu. Deshalb ändert sich a nur etwa innerhalb einer Zehnerpotenz. In Tabelle 2 ist willkürlich für a eine Abnahme mit der Temperatur umgekehrt proportional den Werten $(dv/dz)_0$ in 3 n-Salzsäure und eine Abnahme mit der Wurzel aus der Salzsäurekonzentration angenommen. Je kleiner ferner mit steigender Temperatur a wird, um so größer wird die Erhöhung der Giftkonzentration ζ in der Nähe der Kathode. Daher gilt die der Tabelle 2 zugrunde liegende empirische Beziehung $\frac{a \cdot \zeta}{\sqrt{c_{HCl}}} = 0{,}248$, in der ζ in Millimol/Liter, c_{HCl} in Mol/Liter ausgedrückt ist. Bei freier Wahl von a und ζ ließen sich die berechneten Kurven den Meßpunkten noch besser anschmiegen.

Die Hemmung der kathodischen Polarisation in 3 n-HCl bei 25° ist in Fig. 7 ebenfalls durch Gl. (5) mit einem Wert für $a = 0{,}725$ und $\zeta = 1{,}08$ wiedergegeben. Diese Kurve stimmt nicht mit der entsprechenden für die Auflösungsgeschwindigkeit überein, ihr a-Wert ist beträchtlich kleiner und ihr ζ-Wert größer als in jener Kurve.

Der kleinere α-Wert ist auf die kleinere Stromdichte i_0/q_0 zurückzuführen, und der höhere ζ-Wert könnte mit der Ausbildung einer ausgedehnten Schutzschicht an Stelle der kleinen Flächen der Lokalkathoden zusammenhängen.

Man könnte glauben, daß die Löslichkeit der freien Base von Einfluß auf die hemmende Wirkung sei. Das ist jedoch nicht der Fall. Das β-Naphtochinolin löst sich, wie orientierende Versuche zeigten, als freie Base bei 0, 25 und 50° zu 0,6, 0,7 und 2,2 Millimol/Liter in reinem Wasser und als Chlorhydrat bei 25° in Wasser, 1,2, 2,76 und 6,12 n-Salzsäure zu $>$ 110, 12,3, 16,6 und 10,0 Millimol/Liter. Diese Zahlen zeigen mit den Kurven der Auflösungsgeschwindigkeit keinen unmittelbaren Zusammenhang. Gegen eine solche Beziehung spricht auch die Giftwirkung der flüssigen und wasserlöslichen Basen Pyridin, Chinolin und Nikotin.

b) Die zeitliche Änderung des polarisierenden Stroms

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure wird fast augenblicklich[1]) auf den der jeweiligen Giftkonzentration entsprechenden geringeren Wert herabgedrückt, während bei kathodischer Polarisation der Strom langsam auf seinen Grenzwert herabsinkt. Das ist zu erwarten, da die Lokalkathoden im Verhältnis zu unserer Aluminiumkathode eine bedeutend kleinere Fläche haben und daher die Ausbildung der Deckschichten sehr rasch erfolgen wird. Die Stromdichte bei kathodischer Polarisation war im Mittel etwa 20 Milliamp./mm²; dagegen beträgt die Stromdichte an den Lokalkathoden 172—1720 Milliamp./mm², wenn die Fläche der Lokalkathoden 1%—$1\%_{00}$ der Gesamtfläche ausmacht bei der beobachteten Wasserstoffentwicklung von 2,4 cm³/Min. · 2 cm².

Um aus den Gleichungen (1) und (2) eine Beziehung über den Abfall des Stromes mit der Zeit herzuleiten, müssen wir noch folgende Beziehung zwischen dem Strom und der abgeschiedenen Menge einführen:

$$i = i_0 \cdot (1 - m/m_s) . \qquad (6)$$

Diese Näherung besagt nur, daß der Strom vom Werte i_0 linear mit der abgeschiedenen Menge m abfällt, um den Wert 0 zu erreichen, wenn m gleich einer bestimmten Giftmenge m_s wird. Die Menge m_s soll also nötig sein, um die Elektrode völlig abzudecken. Durch Differentiation erhält man:

$$dm = (- m_s/i_0) \cdot di . \qquad (7)$$

[1]) A. Sieverts u. P. Lueg, l. c.

Die Änderung des Gesamtstromes mit der Zeit setzt sich additiv aus den einzelnen Änderungen für die Abscheidung (1) und die Auflösung (3) zusammen. Man erhält daher unter Berücksichtigung von (7):

$$\frac{-m_s}{i_0} \cdot \frac{di}{dt} = -k_2 \cdot (i_0 - i) + k_1 \cdot i \cdot f(c), \qquad (8)$$

worin $f(c)$ für $c + \zeta (1 - e^{-a c})$ gesetzt ist. Hieraus läßt sich durch Integration t bestimmen

$$t = \frac{-m_s}{i_0 \cdot (k_2 + k_1 f(c))} \cdot \ln \left(k_2 (i_0 - i) - k_1 i f(c)\right) + \text{Const}. \qquad (9)$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstanten in Gl. (9) wird $t = 0$ gesetzt, was $i = i_0$ bedingt:

$$\text{Const} = + \frac{m_s}{i_0 \cdot (k_2 + k_1 \cdot f(c))} \cdot \ln (- k_1 \cdot i_0 \cdot f(c)).$$

Setzt man diesen Wert für Const. in Gl. (9) ein, so bekommt man für t die Beziehung:

$$t = \frac{-m_s}{i_0 \cdot (k_2 + k_1 \cdot f(c))} \cdot [\ln (k_2 (i_0 - i) - k_1 i f(c)) - \ln (-k_1 i_0 f(c))]. \qquad (10)$$

Dividiert man die beiden unter den Logarithmen stehenden Ausdrücke mit $-i_0 (k_2 + k_1 f(c))$, so erhält man bei Beachtung von Gl. (5):

$$t = \frac{-m_s \cdot i_\infty}{i_0^2 \cdot k_2} \cdot \left[\ln \frac{i - i_\infty}{i_0} - \ln \frac{i_0 - i_\infty}{i_0}\right]. \qquad (11)$$

Durch Umformung und Übergang vom natürlichen zum Brigg'schen Logarithmus wird daraus:

$$\log \cdot \frac{i - i_\infty}{i_0} = \log \frac{i_0 - i_\infty}{i_0} - \frac{k_2 \cdot i_0^2}{i_\infty \cdot m_s \cdot 2{,}303} t. \qquad (12)$$

Tatsächlich läßt sich der Abfall des Stromes mit der Zeit durch die Gl. 12 beschreiben, wie Fig. 9 an einigen Beispielen zeigt. Hier ist aufgetragen als Ordinate der Logarithmus $\left(\frac{i - i_\infty}{i_0}\right)$ gegen die Zeit t. Die gemessenen Punkte liegen gut auf einer logarithmischen Geraden. Nur die in der ersten Minute ermittelten Werte liegen über der Geraden, wohl weil sich die Konzentrationserhöhung ζ noch nicht ausgebildet hat. Aus den Steigungen der logarithmischen Geraden könnte man den Faktor zu t (Formel (12)) ermitteln und daraus m_s. Eine Auswertung der Versuche in dieser Richtung soll aber unterbleiben. Die Oberflächen der Aluminiumkathoden lassen

sich nämlich nicht in dem Maße reproduzieren, daß es möglich wäre, die Steigungen der Kurven zu vergleichen.

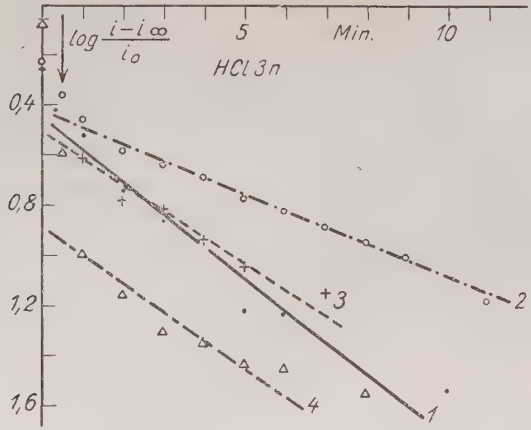

Fig. 9. Stromzeitkurven bei kathodischer Polarisation

V. Zur Wirkungsweise der Sparbeizen

Die Wirkung der Sparbeizen ist wohl allgemein auf eine durch Elektrolyse entstandene Schicht und nicht auf Adsorption zurückzuführen. Hierfür sprechen auch folgende Erfahrungen bei der gehemmten Auflösung, zumal des Eisens:

1. In einfachster Weise wird verständlich, daß nur die Auflösung des metallischen Eisens — ein elektrochemischer Vorgang — und nicht die seines Oxydes gehemmt wird, wie nicht nur die ausgiebige Verwendung der Sparbeizen in der Industrie, sondern auch besonders angestellte Versuche von Sieverts und Lueg gezeigt haben.

2. In ihrer Wirksamkeit ordnen sich die Gifte nach Sieverts und Lueg an so verschiedenen Metallen, wie Eisen und Aluminium, im großen und ganzen in dieselbe Reihe, obwohl deren Versuche an Eisen und Aluminium wegen der Unterschiede in der Temperatur, der Salzsäure- und Giftkonzentration nur schlecht miteinander verglichen werden können. Adsorption müßte an dem kubisch flächenzentrierten Aluminium und dem kubisch raumzentrierten α-Eisen in spezifischer Weise erfolgen. Dagegen müssen die Gifte an verschiedenen Metallen gleich wirksam sein, wenn sich elektrolytisch eine Schutzschicht bildet.

3. Die aus der Patentliteratur bekannten Sparbeizen, soweit sie als chemisch definierte Verbindungen angegeben werden, stellen zum

größten Teil organische Basen dar[1]). Besonders häufig werden heterozyklische Basen genannt, z. B. Chinolin oder Alkaloide, aber auch primäre Amine, wie substituierte Thioharnstoffe, sind wirksam. Alle diese Stoffe vermögen in saurer Lösung Salze zu bilden mit großem Kation. Da die Fläche der Lokalkathoden sehr viel kleiner ist als die der Lokalanoden, müssen Salze mit großem Kation sehr viel wirksamer sein als solche mit großem Anion. Auch das hier verwandte β-Naphtochinolin gehört in diese Klasse. — Zu dieser Gruppe gehören auch die Aldehydammoniake, wenngleich auch reine Aldehyde eine schwache Giftwirkung zu zeigen scheinen. Das ist vielleicht auf die schwache an Formaldehyd nachgewiesene Salzbildung in Säuren zurückzuführen[2]). In geringerem Umfange sind auch Sulfosäuren, Merkaptane und Disulfide als Sparbeizen vorgeschlagen worden. Von diesen sind die Sulfosäuren sehr starke Elektrolyte, freilich mit großen Anionen, und die Merkaptane bilden vielleicht in Säuren Sulfoniumsalze. Immerhin könnte die Wirkung dieser Schwefelverbindungen in ganz anderer Weise gedeutet werden müssen[3]), als durch Ausbildung einer kathodischen Schutzschicht, zumal sich unsere Versuche auf einen typischen Vertreter der organischen Basen beschränkt haben.

4. Auch Kolloide sind als Sparbeizen wirksam, z. B. Gelatine, Stärke, Leim usw.[4]) Da die Kolloidteilchen elektrisch geladen sind und im elektrischen Feld mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie einwertige anorganische Ionen wandern, muß auch hier das Fließen der Lokalströme zur Ausbildung einer Schutzschicht führen. Von den genannten Kolloiden ist mindestens die Gelatine positiv geladen, übereinstimmend mit ihrer guten Wirksamkeit als Gift.

5. In wäßriger Lösung nicht dissoziierende Stoffe hemmen die Auflösung nicht oder nur sehr wenig, z. B. fand Ericson-Aurén[5]) mit Äthylalkohol, Methylalkohol, Mannit, Traubenzucker und Resorzin nur schwache Vergiftung, die etwa tausendmal schwächer ist als diejenige der eigentlichen Sparbeizen. Bezeichnenderweise bleibt trotz

---

[1]) Chem. Zbl., Sachregister unter Stichwort „Beizen"; vgl. auch H. Pirak u. W. Wenzel, l. c.

[2]) H. u. A. Euler, Ber. **38** (1905), 2553 Anm.

[3]) Vgl. J. C. Warner, l. c.

[4]) A. N. Friend u. R. H. Vallance, Journ. chem. Soc. London **121** (1922), 466; M. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **118** (1925), 435; S. Walpert, Z. phys. Chem. **151** (1930), 219; M. Schunkert, Z. phys. Chem. **167** (1933), 19.

[5]) T. Ericson-Aurén, Z. phys. Chem. **27** (1901). 209.

naher chemischer Verwandtschaft der Rohrzucker[1]) ohne Einfluß, während die kolloide Stärke vergiftend wirkt.

6. Eine Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Lauge mit organischen Basen wird nirgends beschrieben. Ein Handversuch überzeugte davon, daß die Hemmung bei Zusatz von β-Naphthochinolin jedenfalls nur recht gering sein kann. In alkalischer Lösung liegen nicht mehr die stark dissoziierten Chlorhydrate der organischen Basen, sondern diese selbst vor, deren Dissoziation gering ist. Daher ist eine hemmende Wirkung nicht zu erwarten. Dagegen soll die Auflösungsgeschwindigkeit in Laugen gehemmt werden können durch Zusatz von Natriumsilikat[2]), dessen Lösung jedenfalls Ionen oder kolloide Teilchen enthält.

Anorganische Salze üben keine oder nur eine recht geringe Giftwirkung aus, wie im übrigen wegen ihres kleinen Kations und ihrer großen Lösungsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

Die Auffassung, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei Zusatz organischer Basen durch die Ausbildung einer Schutzschicht herabgesetzt wird, steht nicht in Widerspruch zu den Versuchen von K. Jablczynski und Mitarbeitern[3]). Wie diese gezeigt haben, wirkt beispielsweise Rhodansäure auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium hemmend, dagegen auf Cadmium und Zink fördernd. Blausäure wirkt auf Aluminium, Zink und Magnesium vergiftend ein und verhält sich gegenüber Cadmium indifferent. Diese Beobachtungen widersprechen schon der an den organischen Basen beobachteten ungefähren Gleichmäßigkeit der Giftwirkung. Außerdem wirkt die Blausäure auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Marmors hemmend[4]), während die typischen Sparbeizen ja die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxydes gerade nicht beeinflussen. Die von Jablczynski studierten Fälle können daher mit der Hemmung durch organische Basen nicht verglichen werden.

VI. Der Einfluß des β-Naphtochinolins auf das Potential des Aluminiums und des Kupfers und auf die Oberflächenspannung von Salzsäure

a) Potentiale: Das Potential des Aluminiums in 3 n-HCl unter Wasserstoffentwicklung wurde in giftfreier Säure und vergifteter Säure zu den in der Tabelle 7 angegebenen Werten bestimmt, bezogen auf die H_2-Elektrode.

[1]) A. N. Friend u. R. H. Vallance, l. c.

[2]) H. Tatu, Chem. Zbl. **1931**, II, 932; S. Adolph, Chem. Zbl. **1931**, I, 849.

[3]) K. Jablczynski, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 157.

[4]) K. Jablczynski u. J. Maczkowska, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 292.

Tabelle 7

Zeit	Potential in Volt		
	Gifthaltig	Giftfrei	Differenz
0	0,3775	0,3908	0,0133
30′	0,3718	0,3785	0,0067

Diese Werte ändern sich mit der Zeit um etwa 10 Millivolt, ungefähr ebenso gering sind die Potentialverschiebungen nach der edleren Seite, die das Aluminium durch Giftzusatz erfährt.

Das Potential des Kupfers wird ebenfalls nur ein wenig nach der edleren Seite verschoben (Tabelle 8) und zwar in einer 0,5 m Kupfersulfatlösung um 28 Millivolt, in einer stark mit Schwefelsäure angesäuerten sogar nur um etwa 6 Millivolt. Diese Potentialmessungen wurden für Aluminium wie für Kupfer bei 18—19° ausgeführt.

Tabelle 8

Potential in Volt			
Gifthaltig 2,9 Millimol/Liter	Giftfrei	Differenz	
0,6068	0,5849	0,0219	
0,6106	0,5897	0,0209	Im Mittel:
0,6163	0,5897	0,0266	0,0279
0,6173	0,5859	0,0314	(ohne freie Säure)
0,6182	0,5859	0,0323	
0,6173	0,5888	0,0285	
0,5478	0,5412	0,0066	Im Mittel:
0,5517	0,5478	0,0039	0,0058
0,5545*)	0,5478	0,0067	(mit konzentrierter
0,5631	0,5573	0,0058	H_2SO_4 angesäuert)

*) Giftkonzentration 5,8 Millimol/Liter.

Diese kleinen Potentialverschiebungen können nicht als die Ursache für die starke Verzögerung in der Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums durch das β-Naphtochinolin angenommen werden, zumal auch das Potential der Lokalkathoden wohl um ungefähr den gleichen Betrag und ebenfalls nach der edleren Seite hin verschoben wird, wie die Änderung des Kupferpotentials zeigt. Dem gegenüber ist die Differenz der Normalpotentiale des Aluminiums und der als Lokalkathode in Betracht kommenden Metalle Eisen und Silicium bedeutend größer. Durch eine etwaige Komplexbildung zwischen dem Kupfer- oder Aluminiumsalz und dem Gift kann die Konzentration dieser Ionen nur verringert werden, womit eine Potential-

verschiebung zur unedleren Seite verbunden wäre, im Gegensatz zu den Beobachtungen.

Zur Potentialmessung wurde in bekannter Weise durch Kompensation die Spannung einer Kette aus Aluminium oder Kupfer in den angegebenen Lösungen gegen eine Kalomelelektrode mit der eines Weston-Normalelementes verglichen. Die Al-Elektrode bestand aus dem auch sonst in dieser Arbeit verwandten Al-Blech, das Cu-Blech aus hartgewalzten Elektrolytkupfer. Das Gift wurde wieder als alkoholische Lösung zugesetzt; der Zusatz der kleinen Mengen reinen Alkohols bringt keine meßbare Potentialverschiebung.

Übrigens mußte man für die Messung des Potentials des Kupfers in vergifteter Lösung sehr darauf achten, daß auch nicht Spuren von KCl, das sich zur Vermeidung von Diffusionspotentialen in dem die beiden Halbelemente verbindenden Heber befand, an die Kupferelektrode gelangte. Während nämlich in giftfreier Lösung diese Spuren KCl das Kupferpotential nicht in meßbarer Weise beeinflußten, führten sie in gifthaltiger Lösung zu starken Potentialschwankungen. Nachdem das Hereindiffundieren von KCl durch Zwischenschaltung eines weiteren Gefäßes mit Kupfersulfatlösung ausgeschaltet war, hörten die Schwankungen auf. Wahrscheinlich hängt diese Änderung des Kupferpotentials mit der Ausscheidung einer Kupfer-β-Naphtochinolinverbindung zusammen. Man kann jedenfalls aus gifthaltigen Kupfersulfatlösungen mit KCl eine hellgelblichgrüne volumiöse Fällung erzeugen, in der sich deutlich Kupfer nachweisen läßt. Auch bei völliger Fernhaltung von KCl war die Kupferelektrode nach der Messung mit einer dünnen, bläulich matten Schicht überzogen, die durch Wasser nicht ganz entfernt werden konnte und nach dem Auflösen in verdünnter Salpetersäure sich deutlich durch die typische Fluoreszenz als gifthaltig verriet.

b) Oberflächenspannung: Tabelle 9 enthält die gemessenen Werte der Oberflächenspannung σ in Dyn/cm. Die gesamte Erniedrigung der Oberflächenspannung für eine Giftkonzentration von 6 Millimol/Liter beträgt bei 25° nur 2,5% und bei 50° nur 1,6% des Wertes für die giftfreie 3 n-Salzsäure. Durch diese geringe Änderung der Oberflächenspannung kann man offenbar ebenfalls nicht die starke Abnahme der Auflösungsgeschwindigkeit erklären.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte nach der Blasenmethode. Der Druck wurde in einem schräg liegenden Wassermanometer mit Spiegelskala gemessen, an dessen einem Schenkel eine dünnwandige Kapillare von etwa 0,16 mm Durchmesser mittels

Tabelle 9

Temp. in °C	3 n-HCl Giftkonzentration Millimol/Liter	b cm	σ Dyn/cm	Temp. in °C	3 n-HCl Giftkonzentration Millimol/Liter	b cm	σ Dyn/cm
25	0	66,00	55,13	50	0	64,04	53,24
	1	65,48	54,51		1	63,78	52,93
	2	65,28	54,28		2	63,47	52,56
	3	65,15	54,12		3	63,37	52,44
	4,5	64,99	53,93		4,5	63,38	52,45
	6	64,85	53,76		6	63,33	52,40

eines Gummischlauches angesetzt war. Eine Schraube gestattete die Kapillare stets auf dieselbe Eintauchtiefe von 5,0 mm zu bringen. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem Becherglase, das in einem auf $\pm 0{,}5^0$ konstanten Thermostaten untergebracht war. Das Manometer trug an der unteren Biegung ein senkrecht stehendes Rohr, in welches man aus einem Tropftrichter Wasser in geringen Mengen eintropfen lassen konnte. Die Vergiftung der Säure geschah bei diesen Messungen durch Einwaage der berechneten Menge β-Naphtochinolin, um die Lösung alkoholfrei zu halten.

Die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgte mit folgenden Formeln:

$$\sigma = \frac{r}{2}(p - \varrho_s \cdot h \cdot g)\,\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

$$p = \varrho_w \cdot h \cdot g\,\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}.$$

Hierin bedeutet ϱ die Dichte der Säure (nach Landolt-Börnstein für $25^0 = 1{,}1097$, für $50^0 = 1{,}0889$), g die Schwerebeschleunigung $= 981\ \text{cm} \cdot \text{sek.}^{-2}$ und h_1 die Niveaudifferenz des Manometers. Diese erhält man aus den Skalenablesungen b durch Multiplikation mit $f = 0{,}285$ (= Tangens des Neigungswinkels des Manometers). Der in der Tabelle angegebene Wert für b wurde immer als Mittelwert aus durchschnittlich 9 einzelnen Messungen erhalten. p ist der der Niveaudifferenz h_1 entsprechende Maximaldruck. h bedeutet die Eintauchtiefe der Kapillare = 5,0 mm. r ist der Radius der Kapillare. Er wurde empirisch bestimmt durch Messung von Benzol und Wasser, deren Oberflächenspannung zu $\sigma_B = 29{,}16$ bei 16^0 bzw. $\sigma_W = 71{,}48$ bei 16^0 angenommen wurde, und ergab sich für Wasser zu 0,0081 cm und für Benzol zu 0,0089 cm im Mittel also zu 0,0085 cm.

VII. Verkupferung von Aluminium durch Zusatz von β-Naphtochinolin zum Elektrolyten

A. Sievert und P. Lueg[1]) berichten auch über Versuche, mit Hilfe des β-Naphtochinolins die Ausfällung von Kupfer durch unedlere Metalle zu vergiften, und stellten eine starke Verlangsamung der Ausfällung fest. Hiervon ausgehend versuchten wir mit Hilfe des Giftes Aluminium mit einer festhaftenden Kupferschicht elektrolytisch zu überziehen[2]). Wird Aluminium in eine neutrale Kupfersulfatlösung gebracht, so reagiert es nicht mit den Kupferionen, abgesehen von einigen angekratzten Stellen des Aluminiums, an welchen sich nach langer Zeit etwas Kupfer abscheidet. Vermutlich hängt das mit der dichten Oxydschicht zusammen die das Aluminium überzieht. Bringt man aber in die neutrale Kupfersulfatlösung Chlorionen[3]) durch Zugabe von KCl, NaCl, HCl usw., so setzt sofort eine Kupferabscheidung ein, die allerdings nur von einzelnen Punkten ausgeht und in schwammiger Form erfolgt. Je höher die Ionenkonzentration ist, um so zahlreicher sind diese Punkte. Die gleiche Wirkung wie das Chlorion hat das Bromion, ohne Wirkung bleibt der Zusatz von Acetaten, Sulfaten, Nitraten, Phosphaten, Fluoriden und Jodiden.

Zugabe von Gift zu einer chlorionenhaltigen Lösung läßt die Abscheidung von Kupfer langsamer vor sich gehen, wie Tabelle 11 zeigt, ohne daß aber eine dichte Kupferschicht zu erzielen wäre.

Tabelle 11

Giftgehalt in Millimol/Liter	0	5,3	15,9	26,5	37,1
Milligramm abgeschiedenes Kupfer . .	69,3	67,4	59,1	53,4	47,7

Bei diesen Verkupferungsversuchen haben wir Aluminiumproben von $25 \times 8 \times 1$ mm bei 20,4° in eine Mischung von 30 cm³ $^1/_5$ m $CuSO_4$ + 0,5 cm³ $^1/_2$ m NaCl + 7 cm³ Eisessig gebracht mit einem steigenden Gehalt an β-Naphthochinolin. Das Gift wurde in Eisessig gelöst zugesetzt. Die Gesamtmenge an Eisessig betrug immer 7 cm³. Die Essigsäure hatte keine Wirkung auf die Verkupferung. Nach 35 Minuten wurde das zur Abscheidung gekommene Kupfer titrimetrisch bestimmt. Die benutzten Al-Bleche waren, um gleiche Versuchsbedingungen zu haben, alle gleich vorbehandelt und zwar in 10%iger NaOH stark abgeätzt und mit destilliertem Wasser ge-

[1]) A. Sieverts u. P. Lueg, l. c.

[2]) Vgl. hierzu Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl., Bd. V, 1, S. 758 und Bd. II, 2, S. 600 u. 582.

[3]) Georg Kronhart, Chem. Zbl. 1931, II, 3542.

waschen. Während der Abscheidung des Kupfers wurde die Lösung alle 4—5 Minuten durchgerührt. Auffallend ist aber die im Vergleich zu den Auflösungsversuchen in Salzsäure notwendige hohe Konzentration an Gift, um noch deutliche Effekte zu erreichen. Während 2,0 Millimol/Liter Gift die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in Salzsäure auf etwa 0,10 herabsetzen, sind hier schon 5,3 Millimol-Liter erforderlich, um die Geschwindigkeit der Kupferabscheidung auf nur 0,97 herabzudrücken. Die Abscheidung des Kupfers auf dem Aluminium ist ohne Giftzusatz mit einer kräftigen Wasserstoffentwicklung verbunden, mit steigendem Giftzusatz wird die Wasserstoffentwicklung langsamer und die Bläschen kleiner, ähnlich wie bei der Auflösung des Aluminiums in Salzsäure beobachtet.

Vermeidet man einen Gehalt der Lösung an Chlorionen und fügt ihr Gift hinzu, so kann man das Kupfer auf dem Aluminium in Form einer glatten festhaftenden Schicht niederschlagen. Die Abscheidung von Kupfer auf Aluminium ohne Gegenwart von Chlorion läßt sich nach Classen[1]) erreichen, wenn man eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung verwendet und in diese Aluminiumbleche bringt, die vorher in Sodalösung und in 1 : 10 verdünnter Salzsäure abgeätzt wurden. Ohne Giftzusatz setzt hier eine Kupferabscheidung in schwammiger Form ein. Nach Giftzusatz in kleineren Mengen zu dieser Lösung und derselben Behandlung des Aluminiums schlägt sich das Kupfer in gleichmäßiger dichter Form langsam auf dem Aluminium nieder. Beispielsweise erhielt man mit Lösungen, die 0,2 Mol Kupfersulfat und 0,35 Mol H_2SO_4 und ferner 1,2 oder 8,0 Millimol/Liter Gift enthielten, gut verkupferte Aluminiumbleche. Die Schicht haftete so fest auf dem Aluminium, daß man das verkupferte Blech schmirgeln und polieren konnte. Es war sogar möglich, zwei verkupferte Aluminiumbleche mit gewöhnlichem Lötzinn aneinander zu löten. Eine solche Lötstelle war gegen Zug von guter Festigkeit, beim Biegen brach dieselbe allerdings, wobei sich das Kupfer vom Aluminium trennte.

Die Ursache für die glatte und langsame Ausscheidung des Kupfers könnte in einer Komplexsalzbildung des Kupfers mit dem Gift liegen, das sich an der Oberfläche des Aluminium angereichert hat. Wird eine Lösung von Kupfersulfat oder Kupferchlorid in eine ziemlich gesättigte alkoholische Giftlösung gegossen, so scheidet sich dabei sofort ein dunkelgrünlich gefärbter Stoff aus. Dieser ist

[1]) Alexander Classen, Quantitative Analyse, 8. u. 9. Aufl., S. 309 und Chem. Zbl. 1900, I, 438.

unlöslich in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen verglimmt er und färbt die entleuchtete Brennerflamme deutlich grünviolett wie andere Kupfersalze. Die glatte Verkupferung des Aluminiums in Kupfersulfatlösung mit Giftzusatz läßt sich daher vielleicht ebenso deuten, wie die Abscheidung anderer Metalle, die bei der Elektrolyse aus ihren Komplexverbindungen bekanntermaßen ebenfalls in gut haftender, glatter Schicht erfolgt. Da nun auch schon eine Lösung mit nur 1,2 Millimol Gift/Liter zur glatten Verkupferung genügt, die auf ein komplexes Molekül 166 Kupferionen enthält, — wenn nämlich im Komplex 1 Atom Kupfer mit 1 Giftmolekül verbunden ist, — so muß man wohl annehmen, daß das Gift in der Nähe des Aluminiumbleches angereichert wird und dort die vorhandenen Kupferionen zum Komplex bindet. Diese Anreicherung des Giftes am Aluminium könnte in analoger Weise wie bei der gehemmten Auflösungsgeschwindigkeit durch Elektrolyse erfolgt sein.

Lebenslauf

Am 12. März 1906 wurde ich, Erwin Bräucker, als Sohn des Reg.-Rats a. D. Julius Bräucker und seiner Frau Anna v. Brauck zu Iserlohn i.W. geboren. Nach dem erforderlichen Besuch der Volksschule zu Iserlohn besuchte ich die 6-stufige Mittelschule zu Letmathe und verließ diese 1921. Von 1922 bis 1926 besuchte ich die Oberrealschule zu Iserlohn, die ich 1926 mit dem Reifezeugnis verließ. Mein Studium begann Ostern 1926 auf der technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg, wo ich allgemeinen Maschinenbau studierte und nach 5 Semestern den ersten Teil der Diplom-Vorprüfung bestand. Herbst 1929 bezog ich die Universität zu Münster und studierte hier Chemie. Zu Anfang des Sommer-Semesters 1931 bestand ich das erste Chemiker-Verbandsexamen und im Sommer-Semester 1932 das zweite Verbandsexamen. Danach war ich im chemischen Institut der Universität zu Münster mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.